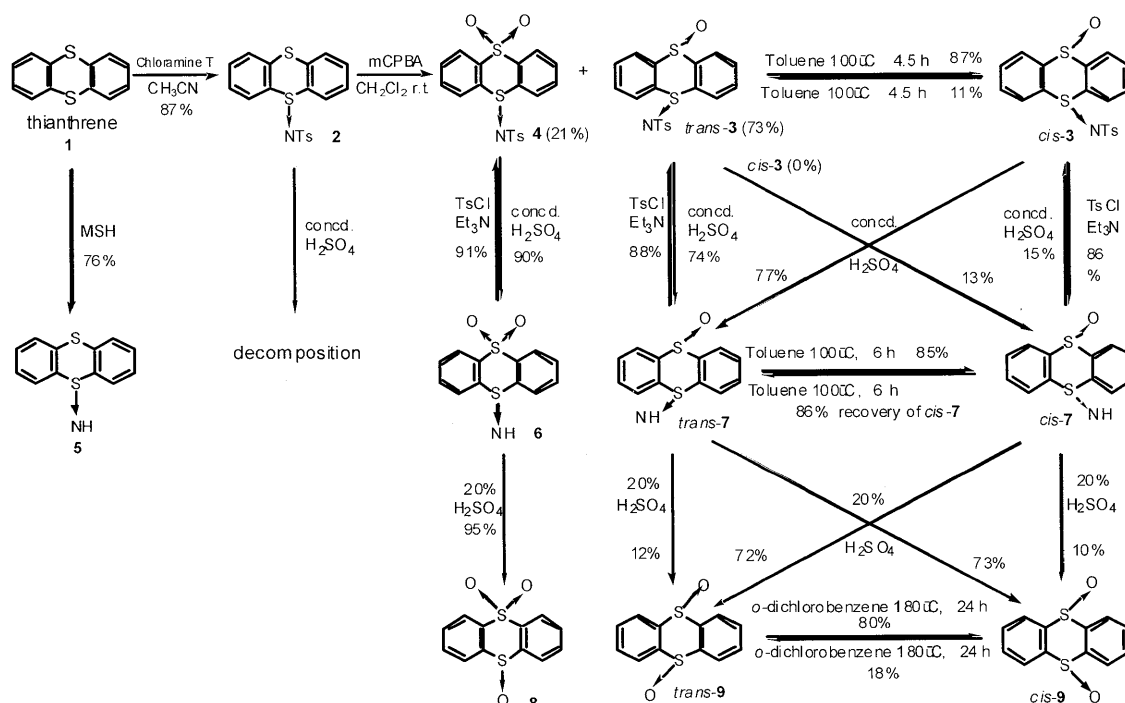


Synthesis of Functionalized Thianthrene Derivatives

研究代表者 理工学研究部(工学) 森田 弘之

(1) プロジェクトの背景・目的

含硫黄複素環化合物の一つであるチアントレンは S-S 軸を中心に折れ曲がったボート型の興味ある構造をしており、Flip-Flap 反転するエネルギーバリアが小さいため室温で 2 つのコンフォーマーが平衡状態で存在しています。これまでに、当研究室ではチアントレンスルフィリミン誘導体を合成し、酸加水分解反応及び熱反応による *cis-trans* 異性化等の詳細を報告してきました (Scheme 1)。¹⁾ その結果、反応性はペリ位の水素原子や他の硫黄原子上の官能基の影響を強く受けることが示唆された。



Scheme 1. Preparation of Compounds and their Hydrolyses and Themolyses under Several Conditions

これらの結果から、この Flip-Flap 反転を制御できれば、新規な機能物質への応用が可能であると考え、その基礎研究として、1, 9-位を架橋し自由に Flip-Flap 反転が出来ない誘導体を合成しそれらの光及び熱反応性の検討についてまず研究を開始した。

(2) 研究成果

化合物の合成は、チアントレン-5-オキシドをリチオ化し硫黄を加え、メチレン鎖長を 2- 5 と変えたジブロモアルカンを反応させることで、1, 9-位が架橋された誘導体を良好な収率で得た。このとき、得られたスルホキシドの立体はすべてチアントレン環に対して axial 位であることが X 線構造解析によって明らかにされた。equatorial 位の異性体が生成しない理由

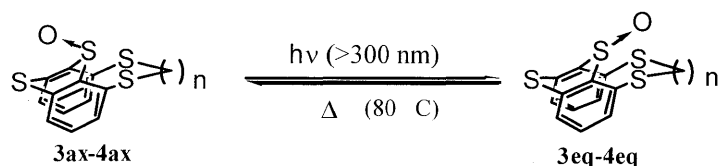
として、環構造を形成する段階でのスルホキシドグループによる立体的・電子的影響等の効果が考えられる (Table 1)。

Table 1. Syntheses of 1,9-Dithiamethylene-bridged Thianthrene 10-Oxides.

entry	compound	n	yield (%)
1	2ax	2	62
2	3ax	3	49
3	4ax	4	39

また、スルホキシドは光反応によってもピラミダル反転しラセミ化することが報告されているので、 $n = 3 - 4$ の場合に高圧水銀灯を用いた異性化反応の検討を行なった。光反応における異性化反応はスムーズに進行し、スルホキシドが equatorial 位に異性化した生成物を得ました。逆に得られた equatorial 体を同条件で光照射しても axial 体への異性化は起こらなかった。異性化が起こらなかった理由としては、UV 吸収スペクトルを測定したところ、axial 位の時 350nm 付近にあった吸収ピークが equatorial 位では観測されないために、不可逆的に光による異性化反応が起ったと考えることができる。

$n = 3 - 4$ の場合、熱によるこの異性化反応を検討したところ、150 °C 以上では複雑な分解生生物を与えるが、80 °C 程度の低温では axial 体から equatorial 体への異性化反応は起こらず、逆に equatorial 体から axial 体への異性化は高収率で進行することを明らかにした (Scheme 2)。



Scheme 2. Photolytic (ax to eq) and Thermal (eq to ax) SO Cnfiguration Inversion

この結果、 $n = 3 - 4$ の場合、光照射反応で選択的に equatoria 体へ、熱反応 (−80 °C) で axial 体へと可逆的に変化させることが明らかになり、2つの分子の状態を光と熱の反応で制御できる機能分子を初めて作りだすことに成功した。これらの化合物類は新規な材料としても応用が可能と考えられる。

$n = 2$ の場合の光反応は、以下の様に $n = 3 - 4$ の場合と異なり、SO とエチレンが脱離し 1,9-dithiadibenzothiophene がえらるという興味有る反応性を示した。この反応の反応機構の詳細については現在検討中である (Schem 3)。



(4)プロジェクト成果の応用・効果・構想（起業計画，市場での応用・効果，特許化構想）

高分解能質量分析装置

国際学会、国内学会で報告し、現在論文を国際誌に投稿中である。